



# AUSLEGESCHRIFT 1 013 636

D 20602 IVa/12k

ANMELDETAG: 4. JUNI 1955

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT:

14. AUGUST 1957

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, mit Ammoniak, an Katalysatoren der Platinmetallgruppe. Sie bezieht sich vor allem auf die Darstellung von Blausäure in Abwesenheit von Sauerstoff.

Es ist bekannt, dieses sogenannte Direktverfahren in keramischen Reaktionsrohren bei Temperaturen zwischen 900 und 1300° durchzuführen, wobei als Katalysatoren für die endotherm verlaufende Direktreaktion Metalle der Platingruppe, vorzugsweise reines Platin, verwendet werden. Es ist auch bekannt, die als Katalysatoren verwendeten Platinmetalle direkt auf die Innenwand der Rohre oder auf keramische Träger, beispielsweise aus Ton und/oder Kieselsäure enthaltende Formkörper aus Silicaten, Speckstein, Hartporzellan, Pythagorasmasse u. dgl. aufzubringen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß derartige Katalysatoren eine lange Anlaufzeit benötigen, bis sie mit gleichmäßig hoher Durchsatzausbeute arbeiten und mit der vollen Methanmenge, für die die jeweilige Apparatur ausgelegt ist, belastet werden können. Die Störungen beim Anlaufen des Prozesses bestehen insbesondere in einer verstärkten Rußbildung, die zu einer schnellen Verstopfung der Apparatur führen kann; und in einem ungentügenden Methanumsatz, der sich in einem zu hohen Methangehalt des Abgases bemerkbar macht. Es ist daher erforderlich, den Betrieb des öfteren zu unterbrechen, die Rußansätze durch Abbrennen zu entfernen und den Katalysator neu zu formieren.

Wie untenstehend noch an Hand eines Beispiels gezeigt werden wird, können diese Formierungszeiten für Platin-katalysatoren 250 bis 400 Stunden betragen, ehe der Katalysator voll belastbar ist und eine gleichmäßig hohe Durchsatzausbeute anfällt.

Besonders nachteilig wirken sich diese Erscheinungen aus, wenn der Reaktionsraum in eine Vielzahl von Einzelrohren zerlegt ist, in denen die Formierung verschieden schnell verläuft, so daß das am langsamsten formierende Rohr geschwindigkeitsbestimmend für die gesamte Apparatur ist. Der Zusatz von anderen Platinmetallen zum Platin hat bisher in dieser Beziehung keine nennenswerten Verbesserungen ergeben.

Es wurde nun gefunden, daß diese Schwierigkeiten behoben werden können und die Blausäurebildung aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan und Ammoniak, in kurzen Anlaufzeiten, die weniger als ein Zehntel der bisher notwendigen betragen, mit höher Gasbeaufschlagung und Durchsatzausbeute durchgeführt werden kann; wenn man Platinmetallkatalysatoren verwendet, die außer einem oder mehreren Metallen der Platingruppe noch Aluminium, Magnesium oder Elemente der Lanthaniden, einzeln oder zu mehreren, im wesentlichen in Form ihrer Nitride enthalten.

## Verfahren zur katalytischen Herstellung von Blausäure und Wasserstoff aus Gemischen von Kohlenwasserstoff und Ammoniak

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt  
vormals Roessler,  
Frankfurt/M., Weißfrauenstr. 9

Dr. Friedrich Endter, Dr. Moy Svendsen  
und Dipl.-Ing. Ludwig Raum, Konstanz,  
sind als Erfinder genannt worden

2

Es sind zwar bereits Katalysatoren bekannt, die im wesentlichen aus Aluminium mit z. B. etwa 1% Platin bestehen, doch liegt in diesen das Aluminium im wesentlichen in Form von Aluminiumoxyd vor, und solche Katalysatoren haben bisher auch fast nur für katalytische Crack-Verfahren Anwendung gefunden. Schließlich sind auch für das Andrussov-Verfahren schon eine Anzahl oxydischer Katalysatoren vorgeschlagen worden.

Demgegenüber handelt es sich jedoch bei den erfindungsgemäßen Katalysatoren, wie schon ausgeführt, um solche, deren Zusätze im wesentlichen als Nitride vorliegen.

Der Gehalt der Katalysatoren an den genannten Elementen kann, gerechnet als Metallgehalt, bis zu 90 At-Prozent betragen. Es empfiehlt sich, Katalysatoren zu verwenden, die 50 bis 80 At-Prozent Aluminium und/oder Magnesium oder Elemente der Lanthaniden in metallischer Form als Nitrid oder als leicht in Nitride zu überführende Verbindung enthalten.

Besonders bewährt hat sich für das Verfahren der Erfindung ein Katalysator, der Aluminium, im wesentlichen in Form von Nitrid, enthält. Der Aluminiumanteil soll hier zweckmäßig bis zu 50 Gewichtsprozent und vorzugsweise 20 bis 35 Gewichtsprozent betragen.

Das Verfahren der Erfindung ist jedoch nicht auf Katalysatoren aus Platin und Aluminium oder anderen der genannten Elemente beschränkt, vielmehr kann die Platinmetallkomponente auch neben Platin in an sich bekannter Weise noch die Metalle Rhodium, Iridium, Palladium oder Ruthenium einzeln oder zu mehreren enthalten. Beispielsweise ergibt sich bei dem Verfahren

gemäß der Erfindung eine gut wirksame Katalysatorenzusammensetzung mit 60% Platin, 8% Ruthenium und 32% Aluminium, wobei das letztere wenigstens zu etwa 60% als Aluminiumnitrid vorliegen soll.

Das Verfahren der Erfindung wird mit besonderem Vorteil in an sich bekannter Weise unter Verwendung von keramischen Röhren als Reaktionsraum durchgeführt, insbesondere von solchen Röhren, die in der Hauptsache aus Aluminiumoxyd bestehen. Man verfährt zweckmäßig so, daß der z. B. aluminiumhaltige Platinmetallkatalysator als praktisch zusammenhängende Überzugsschicht auf der Innenseite dieser Röhre aufgebracht wird, so daß der Umsetzung zwischen Methan und Ammoniak eine möglichst große, katalytische Wandfläche zur Verfügung steht, die außerdem dem direkten Einfluß der Außenbeheizung ausgesetzt ist.

Auch bei einer andersartigen Anordnung des Katalysators, beispielsweise auf Trägern oder Formkörpern, lassen sich nach dem Verfahren der Erfindung befriedigende Erfolge erzielen, sofern der Katalysator aus Platinmetallen und den genannten Elementen, insbesondere Aluminium, in Form von Nitrid oder solches leicht bildenden Verbindungen besteht.

Schließlich ist es auch möglich, den Katalysator in Gestalt von Bändern und Drähten, Netzen od. dgl. mehr oder weniger freistehend und selbsttragend in den Reaktionsräumen anzuordnen.

Sofern der Katalysator als Überzugsschicht auf die innere Wand des Reaktionsraumes oder auf Träger oder Füllkörper aufgetragen wird, verfährt man vorteilhafterweise so, daß die Röhre oder die Träger mit z. B. aluminiumhaltigen Lösungen von Platinchlorwasserstoffsäure, gegebenenfalls mehrmals, imprägniert werden. Für die Haftfestigkeit der Überzüge hat es sich als günstig erwiesen, zwischen die Katalysatorschicht und die Unterlage eine Schicht aus einem leicht reduzierbaren Rutheniumsalz einzulegen — wobei das Aufbringen einer Rutheniumsalzschicht an sich als bekannt vorauszusetzen ist —, deren Ruthenium bei Durchführung des Verfahrens infolge der hohen Reaktionstemperaturen später mehr oder weniger in die eigentliche Katalysatorschicht einwandern kann.

Neben der Abscheidung des Katalysatorüberzugs aus leicht zersetzlichen bzw. leicht reduzierbaren, gelösten Verbindungen kann zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung der Überzug auch aus der Dampfphase an dem Träger niedergeschlagen werden, indem man beispielsweise gegen die zu überziehende Oberfläche eine Flamme von Platincarbonylhalogenid brennen läßt, die eine flüchtige Verbindung des Aluminiums, etwa Aluminiumchlorid, oder eines anderen der genannten Elemente enthält, wobei dem flammenbildenden Gemisch noch Wasserstoff oder Kohlenoxyd zugesetzt sein kann. Durch geeignete Bewegung der Flamme und des Trägers kann bewirkt werden, daß die Abscheidung des aluminiumhaltigen Platinüberzugs gleichmäßig und festhaftend über die ganze zu überziehende Oberfläche erfolgt, wobei ebenso wie beim Imprägnieren aus der Lösung die Behandlung einmal oder mehrmals wiederholt werden kann, um zu den gewünschten Schichtstärken zu gelangen. Die Überführung des Aluminiums in Nitrid kann dann vor oder während des Gebrauchs erfolgen.

Für die nachstehend beschriebenen Versuche, an denen die Wirksamkeit des Verfahrens der Erfindung unter Verwendung der neuartigen Katalysatoren beispielsweise gezeigt wird, kann statt eines Platin-Aluminium-Katalysators auch ein solcher aus Platin-Magnesium benutzt werden.

Zu diesem Zweck wird das Reaktionsrohr mit einer Lösung eines Gemisches aus Platinchlorid und Magnesium-

chlorid mehrfach imprägniert, wobei der Lösung von etwa 5 g Platingehalt zur Verbesserung der Haftung und Verteilung der Komponenten noch 0,3 g Polyvinylalkohol zugesetzt wurden. Das Verhältnis von Platinchlorid und Magnesiumchlorid in der Lösung wurde so gewählt, daß die Überzugsschicht nach dem Trocknen der Chloride und der Reduktion mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 600 und 900° 20% Magnesiummetall enthielt. Eine Überführung des Magnesiums in Nitrid durch Behandlung mit stickstoffhaltigen Gasen vor der Inbetriebnahme der Reaktion erübrigt sich, da unter der Einwirkung des für die Synthese benutzten Ammoniaks die Nitridbildung während des Betriebes erfolgt.

Die Synthese der Blausäure wurde mit den beschriebenen Katalysatoren in einem im wesentlichen aus Aluminiumoxyd bestehenden Rohr bei einer Temperatur von 1250° kontinuierlich durchgeführt. In das Rohr wurden von unten die Reaktionsgase eingeleitet, wobei die stündlich zugeführte Menge an Methan nach Maßgabe der fortschreitenden Formierung des auf der Innenwand angebrachten, katalytischen Überzugs bis auf maximal 30 Mol/Stunde gesteigert wurde. Das maximale Ausbringen nach Einlaufen des Katalysators betrug 0,66 kg Blausäure pro Stunde. Die Versuche A und B wurden durchgeführt mit einem katalytischen Überzug aus Rein-Platin, während für den Versuch C gemäß dem Verfahren der Erfindung der katalytische Überzug aus einer Lösung niedergeschlagen wurde, die auf 5 g Platin in Form von Platinchlorwasserstoffsäure 1,45 g Aluminium enthielt. Der Aluminiumanteil war dann im wesentlichen in Aluminiumnitrid übergeführt.

Bei den Versuchen A und B durfte, um einen untunlich hohen Gehalt von Methan im Abgas zu vermeiden, die Belastung des Rohres nur langsam, beginnend mit 13 Mol/Stunde, auf schließlich 30 Mol/Stunde, gesteigert werden. Dazwischen war es erforderlich, den Rußansatz durch häufiges Abbrennen zu entfernen und den Katalysator neu zu formieren, wodurch erhebliche Betriebsunterbrechungen entstanden, bei denen vor allem durch die unumgängliche Abkühlung und Wiederaufheizung des keramischen Rohrs dieses außerordentlich gefährdet war. Der Verlauf der Formierung des Katalysators bis zur Erreichung einer konstanten hohen Durchsatzausbeute geht aus der nachstehenden Zusammenstellung hervor, in der angegeben ist, nach welcher Zeit das Rohr jeweils mit der vollen Methanmenge von 30 Mol/Stunde belastet werden konnte, ohne daß der Methangehalt des Abgases untunlich hohe Werte erreicht; ferner weist die Zusammenstellung die Gesamtzeit der Betriebsunterbrechungen aus, die durch das Abbrennen und Neuformieren des Katalysators bei den Versuchen A und B erforderlich wurden.

Betriebsdaten	Versuch A Platin- katalysator	Versuch B Platin- katalysator	Versuch C Platin- aluminium- katalysator
Volle Methanbelastung (30 Mol/Stunde) nach Stunden .....	230	310	25
konstante Durchsatzausbeute	83	—	86
% .....	285	> 357	25
nach Stunden .....			
Betriebsunterbrechungen (Abbrennen, Formieren) Stunden .....	38	48	—

Die Zusammenstellung zeigt also, daß bei dem Verfahren gemäß der Erfindung unter Verwendung von aluminiumnitridhaltigen Platinkatalysatoren der Katalysator im Gegensatz zu den bekannten Katalysatoren innerhalb kürzester Zeit anspringt und mit der vollen Methanmenge belastet werden kann, für die die Apparatur ausgelegt ist. Rußansätze oder Ausbeuteschwankungen, die ein Abbrennen oder Nachformieren erforderlich machen würden, kommen bei dem Verfahren der Erfindung völlig in Fortfall, so daß der Katalysator bereits nach 25 Stunden einwandfrei arbeitet. Demgegenüber betragen die Anlaufzeiten bei den Versuchen A und B mehr als das Zehnfache, abgesehen davon, daß die endgültige Durchsatzausbeute, die bei dem Versuch B noch nach 350 Stunden nicht erreicht war, hinter derjenigen beim Versuch C merkbar zurückblieb. Eine konstante Durchsatzausbeute von 86%, bereits beginnend in der 25. Stunde nach Anfahren der Reaktion, ist ein Beweis dafür, daß die volle katalytische Wirksamkeit bei dem Verfahren der Erfindung nicht nur in unvergleichlich kürzeren Zeiten einsetzt, sondern auch zu absolut höheren Ausbeuten führt, so daß ein wesentlicher Fortschritt in zweifacher Hinsicht durch das Verfahren unter Verwendung von aluminiumhaltigen Platinmetallkatalysatoren erzielt wird. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß die häufigen Betriebsunterbrechungen, die bisher unvermeidbar erschienen, eine außerordentlich starke Belastung der thermisch empfindlichen Reaktionsrohre darstellen, so daß gemäß dem Verfahren der Erfindung durch Wegfall dieser Unterbrechungen auch die Lebensdauer der Rohre erheblich gesteigert werden kann.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Blausäure und Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen und Ammoniak an Katalysatoren der Platinmetallgruppe, dadurch gekennzeichnet, daß Ammoniak und Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methan, über Katalysatoren geleitet werden, die neben einem oder mehreren Platinmetallen, insbesondere Platin, Aluminium und/

oder Magnesium in metallischer Form oder als Nitrid enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren, die an Stelle eines Zusatzes von Aluminium oder Magnesium eines oder mehrere Elemente der Lanthaniden enthalten, verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden mit einem Gehalt von bis zu 90 At-Prozent, vorzugsweise 50 bis 80 At-Prozent, von Aluminium und/oder Magnesium.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren mit 20 bis 35 Gewichtsprozent Aluminium verwendet werden, wobei wenigstens der größte Teil des Aluminiums als Nitrid vorhanden ist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, deren Platinmetallkomponente neben Platin noch Rhodium, Palladium, Iridium und/oder insbesondere Ruthenium einzeln oder zu mehreren enthält.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator als praktisch zusammenhängende Überzugsschicht auf der Innenseite der keramischen, vorzugsweise im wesentlichen aus Aluminiumoxyd bestehenden Reaktionsrohre, beispielsweise aus der Gasphase, unter Verwendung von flüchtigen oder thermisch oder chemisch leicht zersetzbaren Verbindungen der Platinmetalle aufgebracht ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Unterlage für die Katalysatorschicht eine Schicht aus einem leicht reduzierbaren Rutheniumsalz auf die Innenwand des Reaktionsrohres aufgebracht ist.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschriften Nr. 549 055, 820 134, 882 985;  
USA.-Patentschriften Nr. 2 611 736, 2 611 749,  
2 631 136, 2 658 028.